

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-233748

(P2002-233748A)

(43)公開日 平成14年8月20日(2002.8.20)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード*(参考)

B 0 1 J 13/10

G 0 2 F 1/17

4 G 0 0 5

G 0 2 F 1/17

B 0 1 J 13/02

G

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-360858(P2001-360858)

(22)出願日 平成13年11月27日(2001.11.27)

(31)優先権主張番号 09/723,049

(32)優先日 平成12年11月27日(2000.11.27)

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 590000798

ゼロックス・コーポレーション

アメリカ合衆国、コネチカット州、スタン
フォード、ロング・リッジ・ロード 800

(72)発明者 ナビーン チョブラ

カナダ オンタリオ州 オークビル ワト
ソン アベニュー 444 アパートメント
1

(72)発明者 ビーター エム カツマイアー

カナダ オンタリオ州 ミッシソーガ カ
ウンシル リング ロード 2421

(74)代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

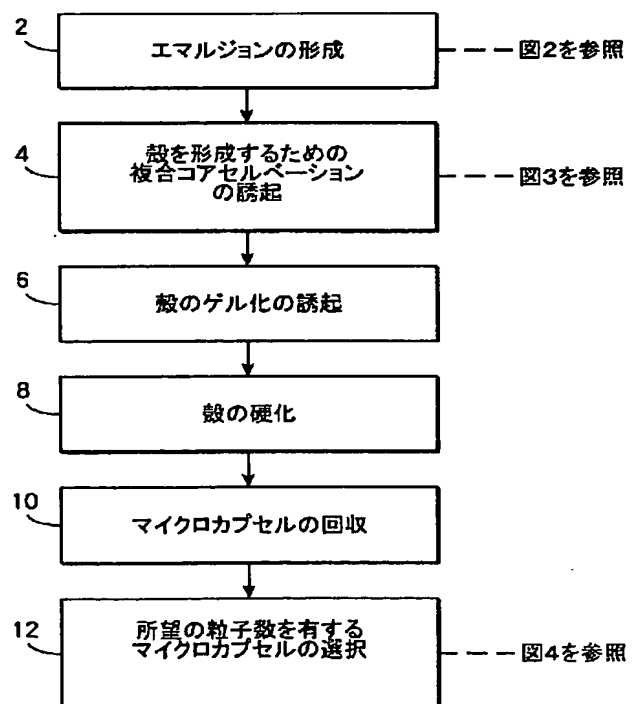
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マイクロカプセル組成物

(57)【要約】

【課題】 新規マイクロカプセル及びマイクロカプセル化技術を開発し、マイクロカプセル化技術が有効な応用分野を拡大する。

【解決手段】 本発明にかかる組成物は、各々が一液滴中に1から5の粒子を含む複数のマイクロカプセルと、前記液滴と前記1から5の粒子をカプセル内に含む複合コアセルベーションにより誘起された殻と、を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 各々が一液滴中に 1 から 5 の粒子を含む複数のマイクロカプセルと、
前記液滴と前記 1 から 5 の粒子を内部に含む複合コアセルベーションにより誘起された殻と、
を含む組成物。

【請求項 2】 各々が一液滴中に 1 個の粒子を含む複数のマイクロカプセルと、
前記液滴と前記 1 個の粒子を内部に含む複合コアセルベーションにより誘起された殻と、
を含む組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 この発明は、マイクロカプセル組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 マイクロカプセルには様々な用途がある。これらのマイクロカプセルを作製するには様々なマイクロカプセル化技術を使用することができる。マイクロカプセル化技術が有効な応用分野を拡大するためには、新規マイクロカプセル及びマイクロカプセル化技術が望まれる。

【0003】 従来のマイクロカプセル及びマイクロカプセル化技術は「化学技術のカーク・オスマー百科辞典 (Kirk-Other Encyclopedia of Chemical Technology)」、Vol. 15, pp. 470-493 (第3版、1981)、クラベンス (Klaveness) らの米国特許第6,110,444号、ジェイソン (Jason) らの米国特許第5,540,927号、ベーカー (Baker) らの米国特許第4,808,408号において説明されている。

【0004】 本発明にかかるマイクロカプセル及びマイクロカプセル化技術はディスプレイ装置用の部品を製造するのに使用してもよい。従来のディスプレイ装置 (なかにはマイクロカプセルを含むものもある)、ディスプレイ装置用の部品、及びそのようなディスプレイ装置及びそれらの部品の製造については、シェリドン (Sheridon) の米国特許第5,604,027号、ジャコブソン (Jacobson) らの米国特許第5,961,804号、ジャコブソンらの米国特許第5,930,026号、アルバート (Albert) らの米国特許第6,067,185号、クロウレイ (Crowley) らの米国特許第5,262,098号、シェリドンの米国特許第5,344,594号及びステフィック (Stefik) の米国特許第5,723,204号において説明されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 新規マイクロカプセル及びマイクロカプセル化技術を開発し、マイクロカプセ

ル化技術が有効な応用分野を拡大する。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明にかかる組成物は、各々が一液滴中に 1 から 5 の粒子を含む複数のマイクロカプセルと、前記液滴と前記 1 から 5 の粒子を内部に含む複合コアセルベーション (complex coacervation) により誘起された殻と、を含む。

【0007】

【発明の実施の形態】 この発明は、実施の形態において、各々が 1 液滴中に 1 から 5 個の粒子を含む複数のマイクロカプセルと、前記液滴と前記 1 から 5 の粒子とを内部に含む複合コアセルベーションにより誘起された殻とを備える組成物を提供する。

【0008】 また、他の実施の形態では、各々が 1 液滴中に 1 個の粒子を含む複数のマイクロカプセルと前記液滴と前記 1 個の粒子とを内部に含む複合コアセルベーションにより誘起された殻とを備える組成物も提供される。

【0009】 特に定めるものを除き、異なる図面においても同じまたは同様の特徴には同じ引用数字を付する。

【0010】 用語「マイクロカプセル」は例えば約 $1\mu\text{m}$ から約 $2,000\mu\text{m}$ の範囲のサイズを有する小さなカプセルを示す。

【0011】 室温という表現は約 25°C の温度を示す。

【0012】 図1は複数のマイクロカプセルを製造するための好ましいマイクロカプセル化プロセスを示す。最初に、プロセスはカチオン材料、第1の液体、第2の液体中の粒子、及びアニオン材料を順序に関係なく添加することによるエマルジョン形成工程 (図1のステップ2) を含む。図2に示されるように、エマルジョン14は第1の液体、カチオン材料、アニオン材料を含む連続相16と、第2の液体の複数の液滴18を含む分散相とを有し、多くの液滴はその中に 1 から 5 個の粒子20を含む。カチオン材料とアニオン材料は同時に添加してもよく、あるいはいずれの順で添加してもよい。1つの実施の形態では、カチオン材料、第1の液体及び第2の液体中の粒子を乳化させた後にのみ、アニオン材料を添加しエマルジョンの一部とする。他の実施の形態では、アニオン材料は最初の組成物中に (カチオン材料、第1の液体、第2の液体中の粒子と共に) 存在し、その後を開始組成物を乳化させる。

【0013】 攪拌によりエマルジョンを形成させる。攪拌時間は例えば約 1 分から約 30 分であり、好ましくは約 5 分から約 20 分である。攪拌速度は例えば約 200 rpm から約 1,500 rpm であり、好ましくは約 400 rpm から約 1,000 rpm である。攪拌のためにどの適した装置を用いてもよく、例えば 3-ブレードインペラーが挙げられる。実施の形態においては、エマルジョンを形成させるために高温 (すなわち、約 25°C

10

20

30

40

50

の室温よりも高い温度)を使用してもよく、例えば約40℃から約80℃、好ましくは約50℃から約60℃までの温度が挙げられる。

【0014】エマルジョンを生成させるために使用する添加順は例えば、(1)第1の液体中のカチオン材料+アニオン材料+第2の液体(懸濁粒子を含む)、または(2)第1の液体中のカチオン材料+第2の液体(懸濁粒子を含む)+アニオン材料とすることができる。順序

(1)がより好ましい。順序(1)では、アニオン材料は0(すなわち、アニオン材料を一度に添加する)から約10分(すなわち、アニオン材料を約10分にわたり添加する)、好ましくは0から約2分の範囲の期間で添加してもよい；第2の液体(懸濁粒子を含む)を0(すなわち第2の液体を一度に添加する)から約30分(すなわち、第2の液体を約30分にわたり添加する)、好ましくは0から約15分の期間で添加してもよい。

【0015】エマルジョンを生成させるために使用する様々な材料は、以下に示す例示的な量とすることができる。

【0016】カチオン材料：アニオン材料の比は約1:1から約1:1；第1の液体：カチオン材料の比は約30:1から約10:1；第2の液体(懸濁粒子無し)：第1の液体(カチオン材料無し)の比は約1:1から約1:5；第2の液体中の固体パーセント(すなわち、懸濁粒子)は約5から約50重量%である。

【0017】エマルジョン中の液滴全てが同じ数の粒子を含むようにすることは困難である。典型的には、液滴内の粒子の分布数は連続である。各液滴中の粒子の望ましい数は例えば1, 2, 3, 4, 5粒子としてもよい。粒子の望ましい数が例えば一液滴内に1個である場合、分布は、第1のグループの液滴の含有粒子は0、第2のグループの液滴の含有粒子は1、おそらく第3のグループの液滴の含有粒子は2、おそらく第4のグループの液滴の含有粒子は3、などとなるであろう。エマルジョンの形成により、例えば、少なくとも20%の液滴が望ましい数の粒子を含み、好ましくは20%から約80%の液滴が望ましい数の粒子を含み、より好ましくはほとんどの液滴が望ましい数の粒子を含む。実施の形態においては、エマルジョンを形成すると、ほとんどの液滴が1個の粒子を含むこととなる。

【0018】ほとんどの粒子がエマルジョンの形成中に1個の粒子のみを含む見込みを増大させるために、以下の好ましい手順を使用する：(1)アニオン材料後に(懸濁粒子を含む)第2の液体を添加する；(2)最適な混合のためにバッフル反応フラスコ(例えばモートン(Morton)フラスコ)を使用する；(3)徐々に制御した様式で(例えばシリンジポンプを使用することにより)反応物に(懸濁粒子を含む)第2の液体を添加する。以下のパラメータはほとんどの粒子がエマルジョンの形成中に1個の粒子のみを含む見込みを増大させる

に好ましい：(例えば3-ブレードインペラーを使用する)約650rpmから約1,000rpmまでの範囲の攪拌速度；約2g/分から約30g/分、好ましくは約9g/分から約12g/分までの範囲の(懸濁粒子を含む)第2の液体の添加流速；約1g/24gから約15g/24g、好ましくは約8g/24gから約12g/24gまでの範囲の第2の液体中の懸濁粒子固体(重量)パーセント(第2の液体に対する値は懸濁粒子を含まない)；約10ml:230mlから約100ml:230ml、好ましくは約20ml:230mlから約50ml:230mlまでの範囲の第2の液体(粒子なし)：第1の液体(カチオン材料なし)の比率(体積：体積)。

【0019】他の望ましい粒子数、例えば2、3、4、5などでは、様々なエマルジョン形成パラメータの値の選択における試行と誤りにより、ほとんどの液滴が望ましい粒子数を有するようにすることができると考えられる。形成させることができる。これらのエマルジョン形成パラメータとしては例えば以下のものが挙げられる：rpmで表される混合速度；(懸濁粒子を含む)第2の液体を添加する流速、第2の液体中の固体パーセント(すなわち懸濁粒子)、及び第2の液体(懸濁粒子無し)：第1の液体(カチオン材料無し)の比率。

【0020】第1の液体は水あるいは水と1以上の他の水と混和可能な流体、例えば、メタノール及びエタノールなどのアルコールからなる水性混合物としてもよい。水性混合物中では、水の量は例えば約20体積%から約80体積%であり、残りの体積は水と混和可能な1以上の流体としてもよい。

【0021】第2の液体は好ましくは、第2の液体の液滴がエマルジョン中で形成される程度まで第1の液体と混和しないものである。

【0022】カチオン材料及びアニオン材料は荷電基(charged group)を有する高分子類または巨大分子類としてもよい。興味深い高分子類としては、1モノマー単位あたり1以上の電荷を有する線状または枝分かれ溶解ポリマー類及び表面電荷密度が高いコロイドポリマー粒子が上げられる。相対的に少数の荷電基を有する巨大分子、例えば蛋白質、特にアルブミン及びゼラチンもまた興味深い。カチオン材料は単一種類のカチオン分子あるいは2、3以上の異なるカチオン分子の混合物としてもよい。同様に、アニオン材料は単一種類のアニオン分子あるいは2、3以上の異なるアニオン分子の混合物としてもよい。

【0023】複合コアセルベーションを使用する場合、カチオン材料とアニオン材料は反対に荷電された高分子電解質であり、混合されると、水への溶解度の低い高分子電解質錯体を形成し、コアセルベーションが起こり、各液滴の周りに保護マイクロカプセル化殻が形成される。カチオン材料及びアニオン材料のために適した高分

子電解質としては、たとえば、ポリ燐酸塩（例えば、ポリホスホリル炭水化物）及びポリカルボン酸塩（例えば、ポリアクリレート及びポリメタクリレート）などのアニオンポリマーが挙げられ、これらはポリ-N-エチル-4-ビニルピリジンあるいはポリ-2, 5-イオネンプロミドなどのカチオンポリマーと結合することができる。アニオンポリマー類の他の例としては、アラビアゴム、カラゲニン、アガロース、アルギン酸及びその塩、ヘパリン、ヒアルロナン、ペクチン類及びアミル硫酸ナトリウムなどの誘導体などの多糖類及びその誘導体が挙げられる。これらはキトサンまたはカチオンセルロース誘導体、例えばポリマー-JR（ユニオンカーバイド（Union Carbide））などのヒドロキシエチルセルロースからの誘導体などのカチオン材料と結合させることができる。アニオン材料の他の例は無機塩である。無機塩は例えばポリ燐酸塩であってもよい。無機ポリ燐酸塩材料としては、例えば、アルカリ金属燐酸塩、燐酸塩ガラス、ヘキサメタ燐酸ナトリウム（商標名カルゴン（GALGON）（登録商標））などのアルカリ金属ヘキサメタポリ燐酸塩が挙げられる。他の無機ポリ燐酸塩としてはハイフォス（HYPHOS）（登録商標）（ $\text{Na}_{12}\text{P}_{10}\text{O}_{31}$ 、65wt%の P_2O_5 を含む）、ヘキサトレン（HEXATREN）（登録商標）R、ヘキサトレン（HEXATREN）（登録商標）Nが挙げられ、米国特許第3, 697, 437号において開示されているものを含む。

【0024】蛋白質は重要なクラスの生物高分子電解質であり、生物学的な許容性、加熱により沈澱させることができること、両性特性（pHによって正または負に帯電する）のためとりわけ有効である。例えば、血清アルブミンは等電点（ $\text{pH}=5.1$ ）より低いと正に帯電し、ポリアニオン類の存在下で沈澱する傾向があるが、等電点より高いとポリリシンなどの正に帯電したポリマー類と会合する傾向がある。有効な他の蛋白質類としては、コラーゲン、ゼラチン、カゼイン、インスリン、フィブリノーゲンが挙げられる。ポリ（L-オルニチン）などのポリペプチド類もまた有効であり、負に帯電した高分子電解質、例えば、カルボキシメチルデキストランなどのデキストラン誘導体と共に沈澱させることができる。アニオンポリ（アラニン-グルタミン酸）などのブロックポリペプチド類もまたコアセルベーションを引き起こすために使用することができる。

【0025】身体pHで2以上のアニオンまたはカチオン基を結合させることができる生体適合性低分子量イオン物質を使用して殻を形成及び／または安定化させてもよい。このように、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} または Zn^{2+} などの金属イオンはポリマーの2以上のアニオン基を結合させる能力があるが、クエン酸及び酒石酸などのポリ酸も同様にポリマーの2以上のカチオン基に結合するかもしれない。

【0026】コアセルベーション中に液滴を安定化する、及び／または、液滴の周りの殻の形成を誘起するには、表面活性剤を添加することもある。このように、セチルトリメチルアンモニウムブロミドなどのカチオン表面活性剤をデキストラン誘導体などの負に帯電したポリマー類と結合させてもよい。ドデシル硫酸ナトリウムなどのアニオン表面活性剤を同様に、ゼラチンなどの正に帯電した高分子電解質と共に、その等電点より低いpHで使用してもよい。非イオン表面活性剤、例えば、ソルビタンモノラウレートもまた、上記カチオン材料及びアニオン材料と組み合わせて使用してもよい。これら全ての場合において、表面活性剤は殻の成分を構成し、カチオン材料及びアニオン材料の錯体の溶解度の望ましい減少に寄与する。

【0027】第2の液体は例えば有機流体としてもよい。第2の液体に対する一般的なクラスとしては、例えば、（1）線状または枝分かれ脂肪族炭化水素類（例えば、アイソパー（ISOPAR）（登録商標））；

（2）ハロゲン化炭化水素類（例えば、クロロホルム、1, 2-ジクロロエチレン）；（3）芳香族炭化水素類（例えば、ベンゼン及びトルエン）；およびポリジメチルシロキサン類（例えば、ダウコーニング200（登録商標）流体）のようなシリコン油などの低分子量ポリマー類が挙げられる。第2の液体のために適した材料としては、米国特許第6, 067, 185号において説明されているものを含む。

【0028】粒子はどの適した材料から構成されてもよく、粒子の組成は意図する用途による。粒子は例えば電子ディスプレイ装置、無カーボン複写紙システム、化粧品、塗料、接着剤、農薬、医薬、及びこの中で特に示していない他の分野において重要な役割を果たすことができる。好ましくは、粒子は電場または磁場などの印加した場に応答して自由に移動する。印加した場に印加してマイクロカプセル内で1以上の粒子を移動させるためには、1以上の粒子を殻の内面から離しておくことが好ましい。

【0029】好ましい実施の形態においては、粒子を電子ディスプレイ装置において使用する。この場合、粒子は半球二色（バイクロマル：bichromal）ボールであり、各半球表面が異なる色（例えば、1つの半球が白色、他の半球が黒色）及び電荷を有するため、ボールは光学的及び電気的な異方性を有する。二色ボールは印加電場に印加してマイクロカプセル内で自由に回転する。二色ボールは以下の例示的な材料から構成される：マトリクスとして、ポリエチレンロウのようなポリマーまたはロウなどの偏光可能な材料を使用してもよい；白色顔料は二酸化チタンとしてもよい；黒色顔料は磁鉄鉱（ Fe_2O_3 ）あるいはカーボンブラックとしてもよい。二色ボール及びその製造については米国特許第5, 262, 098号、第5, 344, 594号及び第5, 60

4, 027号において説明されている。他の実施の形態においては、二色ボールは磁気異方性を有するように製造することができ、そのため、印加磁場に応答してマイクロカプセル内で自由に回転することができる。粒子

(二色ボール)のサイズは約20から約1,000 μm の範囲であり、好ましくは約50から約500 μm の範囲である。

【0030】このプロセスはカチオン材料とアニオン材料の複合コアセルベーションを誘起し各液滴の周りにカチオン材料とアニオン材料の錯体からなる殻を形成する工程(図1のステップ4)を含む。図3は複合コアセルベーションを誘起し殻24を形成させた結果得られたエマルジョン14中のマイクロカプセル22を示したものである。複合コアセルベーションを誘起するためにはどの適した技術を使用してもよく、例えば、エマルジョンpHを変化させる技術、水などの液体をエマルジョンに添加する技術、あるいは複数の技術の組み合わせが挙げられる。英国特許第920,868号において説明されている無機塩を含む無機塩(例えば、硫酸ナトリウムまたは硫酸アンモニウム)の添加を使用して複合コアセルベーションを誘起してもよい。

【0031】エマルジョンpHを変化させて複合コアセルベーションを誘起することに関しては、希薄鉱物酸(例えばHCl)を使用してもよい。好ましい実施の形態では、酢酸を使用する。pHの範囲は約4から約5としてもよい。好ましい実施の形態では、pHは約4.25から約4.75としてもよい。より好ましくは、pHの範囲は約4.3から約4.6である。

【0032】水などの液体をエマルジョンに添加して複合コアセルベーションを誘起することに関しては、添加する液体の量は添加する液体を含むエマルジョンに対し約2.5から約15wt%である(例えば、総溶液200mlに対し約5mlから約30ml)。好ましくは、添加する液体の量は添加する液体を含むエマルジョンに対し約5から約7.5wt%である(例えば、総溶液200mlに対し約10mlから約15ml)。

【0033】複合コアセルベーションを誘起する間のエマルジョン温度は例えば約35℃から約65℃であり、好ましくは約45℃から約55℃である。殻が視覚的に観察されるまで高温を維持する。例えば、約15分の間、高温エマルジョン温度を維持してもよい。殻が視覚的に観察されると、エマルジョンを室温まで冷却する。冷却速度は例えば約0.3から約1℃/分である。

【0034】実施の形態におけるプロセスはまた、例えばエマルジョン温度を室温より低い温度まで、例えばエマルジョン温度が約5から約15℃となるまで下げることにより殻のゲル化(図1のステップ6)を誘起する工程を含む。このエマルジョン温度を約1から約10分の範囲の時間の間、好ましくは約5分維持してもよい。殻のゲル化の誘起により、確実に、カチオン材料とアニオ

ン材料が完全に固化させることができる。

【0035】実施の形態におけるプロセスはまた、必要に応じて、殻のゲル化後に、例えば加熱処理、脱溶媒和(デソルベーション: desolvation)技術、架橋または他のポリマーによるコーティングにより殻を硬化させる工程(図1のステップ8)を含む。そのような第2のコーティングは、追加の単純あるいは複合コアセルベーションにより、あるいは錯体を形成することができる、及び殻内に浸透するあるいは殻上に堆積することができる他のポリマーまたは高分子の溶液中にコートされたマイクロカプセルを浸漬させることにより実行してもよい。そのような殻の硬化により、マイクロカプセルの機械弾性及び/または生体適合性などの特性が改善することができる。

【0036】殻を硬化する好ましい技術は、エマルジョン中に架橋剤を導入することである。架橋剤は殻内でカチオン材料及び/またはアニオン材料と反応する。架橋剤は、ゲル化を誘起する工程の終わりにエマルジョン温度を室温以下に下げた時に添加してもよい。温度が低いと架橋速度が遅くなる。殻の硬化中、エマルジョンの温度を徐々に温めて室温としてもよく、加温速度は約0.3から約1℃/分としてもよい。実施の形態では、エマルジョンは約20分の期間にわたり室温まで温めてもよい。殻の硬化中、例えば約5から約12時間の範囲の期間の間、エマルジョンを室温で維持してもよい。

【0037】典型的には、架橋剤はアルデヒドである。タンニンを使用して殻を硬化してもよい。アルデヒド架橋剤は例えばホルムアルデヒド、好ましくはグルタルアルデヒドとしてもよい。他の架橋剤としては、アクロレイン、グリオキサール、及びシンナムアルデヒドなどが挙げられる。添加する架橋剤の量はエマルジョンの重量に対し約0.1から約5wt%であり、好ましくは約0.5から約1wt%である。

【0038】プロセスはマイクロカプセルを回収する工程(図1のステップ10)を含んでもよい。この工程は沈降、浮選あるいは、例えば連続または繰り返して洗浄を含む濾過などの技術により反応混合物からマイクロカプセルを分離する工程を含む。

【0039】必要に応じて、このプロセスはさらに所望の粒子数を有するマイクロカプセルを選択する工程(図1のステップ12)を含む。所望の粒子数を有するこれらのマイクロカプセルを他のマイクロカプセルから分離して収集するには、例えば人オベレータによる、あるいは選別機による選別を含むどの適当な方法を用いてもよい。図4は媒質26中の選択されたマイクロカプセル22を示す図である。回収されたマイクロカプセルは適当な希釈剤中の懸濁液として、あるいは乾燥粉末形態で例えば選択した気圧下の密閉容器内で保存してもよい。保存懸濁液用のあるいは乾燥形態の再構成用の適当な希釈剤としては、殺菌水、生理食塩水及び生体適合性緩衝

液、例えば燐酸緩衝塩水が挙げられる。他の希釈剤としては例えば有機流体が挙げられる。希釈剤が有機流体である場合、希釈剤に対する一般的なクラスとしては例えば、以下のものが挙げられる。(1)線状または枝分かれ脂肪族炭化水素類(例えば、アイソパー(I SOPA R(登録商標)));(2)ハロゲン化炭化水素類(例えば、クロロホルム、1,2-ジクロロエチレン);

(3)芳香族炭化水素類(例えば、ベンゼン及びトルエン);ポリジメチルシロキサン類(例えば、適当な分子量のダウコーニング(Dow Corning)200(登録商標)流体)のようなシリコン油などの低分子量ポリマー類。ポリメチルシロキサン油は様々な型をとり、しばしばセンチストーク(「cSt」)で表される粘度により分類される。ポリジメチルシロキサン油はアルドリッチ(Aldrich)から市販されている。

0.65cStのダウコーニング200(登録商標)流体の分子量(「Mw」)は162.38である。1cStのダウコーニング200(登録商標)流体のMwは236.54である。5cStダウコーニング200(登録商標)流体のMwは知られていない。

【0040】本発明にかかるマイクロカプセルは連続カプセルを有し、好ましくは球形であり、その直径は例えば約10 μ mから約300 μ m、好ましくは約50 μ mから約200 μ mである。殻の厚さの範囲は例えば約0.5 μ mから約5 μ mであり、好ましくは約1 μ mから約3 μ mである。粒子は球または長円などのような形状としてもよい。粒子の直径は例えば約10 μ mから約100 μ m、好ましくは約20 μ mから約60 μ mである。殻に含まれる体積は1以上のカプセルに含まれる粒子の体積よりも、例えば約15%から約2,600%、好ましくは約30%から約700%、より好ましくは約70%から約250%までの範囲の量だけ多い。これらのパーセンテージは殻に含まれる体積から1以上の粒子の体積を引き、その後1以上の粒子の体積で割ることにより得たものである。簡単にするために、これらのパーセンテージは球状殻及び球状粒子を基本とする。

【0041】殻および粒子の体積を測定する好ましい技術は、写真画像解析、光学顕微鏡、あるいは走査型電子顕微鏡を用いた視覚的な観察であり、例えば3つの無作為に選択したマイクロカプセルの平均体積を決定するのである。

【0042】殻及び粒子の体積が特定の値をとるこの発明の利点としては、(半球二色ボールに対する)粒子のコントラスト及び観察領域が増大すること、マイクロカプセルの充填効率が増加することが挙げられる。

【0043】この発明のマイクロカプセルは、そのマイクロカプセルを使用することが好都合などのような状況においても有効である。この発明のマイクロカプセルは、例えば電子ディスプレイ装置、無カーボン複写紙システム、化粧品、塗料、接着剤、農薬、医薬、及びこの

中で特に示していない他の分野において有効であるかもしれない。この発明のマイクロカプセルは好ましくは、例えばディスプレイ装置における視覚指示器として使用される。電圧感応部材としてのマイクロカプセル(すなわち、印加された場に応答して殻内の粒子または粒子群が移動することができる場合)はその位置での電圧の状態を示す。アドレス(addressing)手段と共に使用すると、情報ディスプレイを構成することができる。他には、試験システムにおける局所電場の視覚化あるいは測定に使用することができる。

【0044】この発明のマイクロカプセルは適したどの媒質中に分散させてもよく、そのような媒質は液体、固体、または気体としてもよい。これらのマイクロカプセルが電圧感応部材を構成する場合、マイクロカプセルはどの媒質に分散させてもよく、その媒質を横切るように電場を印加してもよい。最も一般的にはこの媒質は固体であり、粒子または粒子群はこの固体中に分散され、その媒質は液相中にある。その後、化学反応、冷却などにより硬化させる。媒質はまた液体でもよく、あるいは液体と固体粒子からなるスラリーでもよく、固体粒子でもよい。それらの目的はマイクロカプセルを固定することである。実際、マイクロカプセルの殻に損害を与えず、望ましくない化学物質が殻を横切って拡散しない限り、どの媒質を使用してマイクロカプセルを含有させてもよい。

【0045】この発明では、例えば多くの誘電材料から媒質を製造することができる。これらの材料はマイクロカプセルを分散させた材料の液相を硬化させることにより得られる。一般に、殻により硬化可能な媒質材料をマイクロカプセルの充填物(すなわち、液滴及び粒子)から化学的に単離することができ、このため、媒質を選択する自由度が増大する。この技術の特に有効な適用はマイクロカプセルを透明な硬化可能材料、例えばワニスと共に混合し、得られた分散物を表面上に塗装または噴霧することである。その表面は平面でなくてもよい。このように、どのような形状の物体にも適合するディスプレイ表面を得ることができるだけでなく、装飾または偽装物品を得ることができる。単に電場を印加するだけでそのような表面の色が変化し、安価である。有効な表面としては、構造部材及び織物、特に布地が挙げられる。後に硬化される液体中に分散させるだけでなく、マイクロカプセルはまた表面上にコートされ、典型的には単分子層を形成する接着剤に付着させることもできる。このように、例えば、布地を接着剤でコートし、その後にマイクロカプセルを接着剤に付着させることができる。その後、電場を印加すると布地の色を変えることができる。同様に、隠すつもりのある物体の表面をマイクロカプセルの単分子層でコートし、空間的に変化させた電圧をこれらのマイクロカプセルに印加し、その物体の表面上の色のパターンを制御することができる。全てのパー

センチメートル及び部は、特に示さない限り、重量で表す。

【0046】以下の実施例1、2では、使用するインペレーは3-ブレードインペレーであり、全直径は1と1/4インチ(3.175cm)であり、各ブレードの幅は1/2インチ(1.27cm)であり、ブレードのピッチは45°であった。600mlのビーカーを使用する実施例1では、ビーカーの内径は3と1/2インチ(8.89cm)であり、深さは4と1/2インチ(11.43cm)であった。実施例2では、モルトンフラスコの大きさは容積500mlであり、壁には4つのバツフルが対称的に配置され、それぞれ長さが1と3/4インチ(4.445cm)であり、容器内に1/2インチ(1.27cm)突き出ており、フラスコの上面から2と1/2インチ(6.35cm)であった。フラスコの大きさは内径が4インチ(10.16cm)、深さが4インチ(10.16cm)であった。

【0047】

【実施例】実施例1。(50℃の水浴中に浸した)600mlのビーカー中で、50mlの10wt%ゼラチン溶液(A型、300ブルーム、アルドリッチから入手、50℃まで加熱)を50mlのアイソパー(ISO PAR、登録商標)M(イソパラフィン炭化水素の混合物)中の10wt%の半球二色ボールの懸濁液と混合した。半球二色ボールは、個々の半球面が異なる色(一方の半球は白色、他方の半球は黒色であった)と電荷を有するため、光学的及び電氣的異方性を有した。二色ボールのサイズは約90から約106μmの範囲であり、組成はこの中で説明する通りであった。3-ブレードインペレーを用いて800rpmで混合物の攪拌を行った。5分後、210mlの温かい脱イオン水を添加し、続いて、50mlの10wt%アラビアゴム溶液(50℃)を一度に加えた。氷酢酸を一滴ずつ添加し、5分にわたって懸濁液のpHを約4.8から約4.15(約10滴)に下げた。温浴を切ると、反応物は数時間にわたって徐々に冷却され室温となった。水を冷浴に添加し懸濁液を約10分間の期間にわたって5℃まで下げ、1.0mlのグルタルアルデヒド(50%溶液)を一度に添加した。反応物を一晩中(約12時間)攪拌し、室温まで温めた。次の日、攪拌を止めると、マイクロカプセルは表面まで浮かび、それをすくい取った。

【0048】カプセル化した二色ボールの電気活性を証明するために、続いて以下の手順に従った。(残った水を除去するために)発煙(fuming)シリカによりマイクロカプセルを乾燥させ、アイソパー(登録商標)L中に分散させ、それから、導電性酸化スズインジウムでコートした2つのガラスプレート間に入れた。100Vの電圧をプレート横切るように印加すると、カプセル内の二色ボールの回転が観察された。プレート間のギャップ距離は約200から約300μmであった。直径についてのマイクロカプセル：粒子の比は約1.5：1

から約2：1の範囲であった。これは、殻に含まれる体積が約238%から約700%までの範囲の量だけ粒子の量を超えることに対応した。

【0049】実施例2。(50℃の水浴中に浸した)500mlのモルトンビーカー中で、100mlの10wt%ゼラチン溶液(A型、300ブルーム、アルドリッチから入手)を混合し、50℃まで加熱した。約100mlの温かい脱イオン水を添加し、その後、20mlの5wt%のポリリン酸ナトリウム溶液を添加した。3-ブレードインペレーを用いて850rpmで約5分間、混合物の攪拌を行った。氷酢酸を一滴ずつ添加し、約5分にわたって懸濁液のpHを約6.3から約4.5に下げた。さらに約10mlの温かい脱イオン水を添加した。5分後、アイソパー(登録商標)M中の半球二色ボール(実施例1で使用した二色ボールと類似)の10wt%懸濁液を30ml添加した。温浴を切ると、反応物は数時間にわたって徐々に冷却され室温となった。水を冷浴に添加し懸濁液を約10分間の期間にわたって5℃まで下げ、2.5mlのグルタルアルデヒド(50%溶液)を一度に添加した。反応物を一晩中(約12時間)攪拌し、室温まで温めた。次の日、攪拌を止めると、マイクロカプセルは表面まで浮かび、それをすくい取った。

【0050】カプセル化した二色ボールの電気活性を証明するために、続いて以下の手順に従った。残った水を除去するために発煙シリカによりマイクロカプセルを乾燥させ(その代わりに、残った水を除去するためにマイクロカプセルを凍結乾燥することができる)、アイソパー(登録商標)L中に分散させ、それから、導電性酸化スズインジウムでコートした2つのガラスプレート間に入れた。100Vの電圧をプレート横切るように印加すると、カプセル内の二色ボールの回転が観察された。プレート間のギャップ距離は約200から約300μmであった。直径における粒子に対するマイクロカプセルの比は約1.5：1から約2：1の範囲であった。これは、殻に含まれる体積が約238%から約700%までの範囲の量だけ粒子の量を超えることに対応した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかるカプセル化プロセスの流れ図である。

40 【図2】エマルジョン形成の最終時点でのエマルジョンを示した簡略図である。

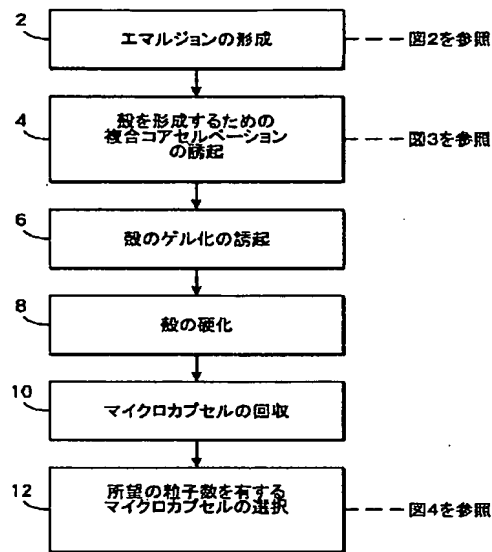
【図3】殻を形成させるための複合コアセルベーションの誘起の最終時点でのマイクロカプセルを示した簡略図である。

【図4】所望の粒子数を有するマイクロカプセルの選択の最終時点でのマイクロカプセルを示した簡略図である。

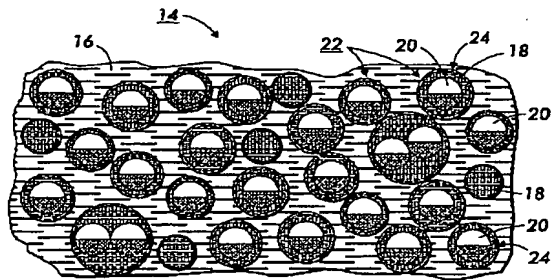
【符号の説明】

14 エマルジョン、16 連続相、18 液滴、22 マイクロカプセル、24 殻。

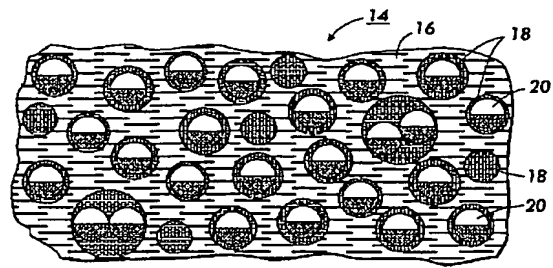
【図1】



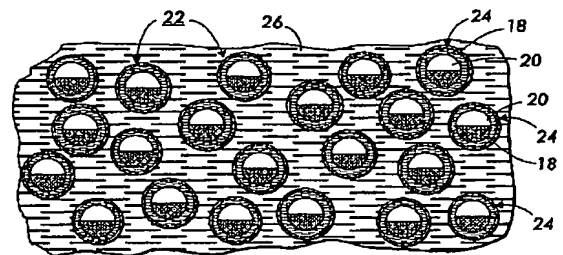
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 フランシスコ イー トーレス
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 サン
ホゼ ミーンダー ドライブ 5857

Fターム(参考) 4G005 AA01 AB09 AB14 BA07 DA02Y
DA12Y DB01X DB06Z DB16Z
DC12W DC26W DD12Z DD59Z
DD67Z DD73Z EA02 EA03
EA06 EA08 EA09